

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-349814

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

C08L 83/05
A61K 5/083
C08G 65/00
C08K 3/34
C08K 5/54
C08K 5/57
C08L 71/00

(21)Application number : 11-052626

(71)Applicant : HERAEUS KULZER GMBH

(22)Date of filing : 01.03.1999

(72)Inventor : SCHWABE PETER DR
FRECKMANN MICHAEL
NEHREN KLAUS-DIETER

(30)Priority

Priority number : 98 19808557 Priority date : 28.02.1998 Priority country : DE

(54) ROOM-TEMPERATURE-VULCANIZABLE SILICONE MATERIAL AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicone material which is vulcanizable by condensation at room temperature and is suited as, especially, a dental molding material.
SOLUTION: There is provided a room-temperature vulcanizable silicone material which is a silicone material which is vulcanizable by condensation at room temperature and comprises a base paste containing a hydroxyl- containing polyorganosiloxane and a filler a crosslinking agent, and a catalyst comprising an organometallic-compound-containing activator component, wherein the activator component further contains a polyadduct having at least two alkoxy silyl groups in the molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3098995

[Date of registration] 11.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特開平11-349814

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	F 1
C 0 8 L 83/05		C 0 8 L 83/05
A 6 1 K 6/083		A 6 1 K 6/083
C 0 8 G 65/00		C 0 8 G 65/00
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34
5/54		5/54
		D
審査請求 有 請求項の数12 O L (全 5 頁) 最終頁に続く		
(1) 出願番号	特願平11-52626	(71) 出願人 399011900
(2) 出願日	平成11年(1999) 3月1日	ヘレーウス クルツァー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマンディートゲ ゼルシャフト Heraeus Kulzer GmbH & Co. KG ドイツ連邦共和国 ハーナウ グリューナ ー ヴェーク 11
(31) 優先権主張番号	1 9 8 0 8 5 5 7 . 5	(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外 6 名)
(32) 優先日	1988年 2月28日	
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室温硬化性シリコーン材料およびその使用

(57) 【要約】

【課題】 特に歯科用成形材料として適した、室温で縮合により硬化するシリコーン材料を提供すること。

【解決手段】 このシリコーン材料は、ヒドロキシ基含有ポリオルガノシロキサンおよび充填剤を含有する基材ペーストと、架橋剤ならびに触媒の他に分子中にアルコキシシリル基を有する重付加生成物を含有する活性剤成分とを含む。基材ペーストおよび活性剤成分は互いに均一に混合することができ、ベアになった容器で特に有利に提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドロキシ基含有ポリオルガノシロキサンおよび充填剤を含有する基材ペーストと、架橋剤ならびに有機金属化合物を含む活性剤成分からなる触媒とを含む室温で縮合により硬化するシリコーン材料であって、活性剤成分が分子中に少なくとも2個のアルコキシシリル基を有する重付加生成物をさらに含有することを特徴とする室温硬化性シリコーン材料。

【請求項2】 該重付加生成物が、主として鎖状分子構造を有するエーテル基、ウレタン基、尿素基およびアルコキシシリル基を含む重付加生成物であり、もっぱら脂肪族または脂環式結合したエーテル、ウレタン、および尿素セグメントおよび800〜20,000の平均分子量を有し、

- a) 25〜90重量%のポリエーテル基、
- b) 0.5〜10重量%のウレタン基(—NH—CO—O—)、
- c) 0.5〜10重量%の尿素基(—NH—CO—NH—)、
- d) 式—NR—(CH₂)_n—SiR¹R²R³ (式中、nは1〜6の数、Rは水素またはSiR¹R²R³であり、R¹、R²およびR³は互いに独立してC₁〜C₄アルコキシ基であり、アルコキシシリル基—SiR¹R²R³の含有量は1〜25%である)の基を有する重付加生成物であることを特徴とする請求項1記載のシリコーン材料。

【請求項3】 活性剤成分中の重付加生成物の量が10〜90重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載のシリコーン材料。

【請求項4】 活性剤成分中の重付加生成物の量が30〜60重量%であることを特徴とする請求項3に記載のシリコーン材料。

【請求項5】 活性剤成分が架橋剤としてビニルトリメトキシランを含有することを特徴とする。請求項1ないし4のいずれか1項に記載のシリコーン材料。

【請求項6】 活性剤成分が触媒としてジブチルまたはジブチルジメチルジシロキサンを含有することを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のシリコーン材料。

【請求項7】 基材ペーストが充填剤5〜50重量%を含有することを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載のシリコーン材料。

【請求項8】 基材ペーストが充填剤としてケイ酸カルシウムを含有することを特徴とする請求項7記載のシリコーン材料。

【請求項9】 基材ペーストおよび活性剤成分をチューブに入れて提供することを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載のシリコーン材料。

【請求項10】 基材ペーストおよび活性剤成分を管状の袋に入れて提供することを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載のシリコーン材料。

【請求項11】 基材ペーストおよび活性剤成分をペアの容器に入れて提供することを特徴とする、請求項1ないし8のいずれか1項に記載のシリコーン材料。

【請求項12】 請求項1ないし11のいずれか1項に記載のシリコーン材料の歯科用成形材料としての使用。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、ヒドロキシ基含有ポリオルガノシロキサンおよび充填剤を含有する基材ペーストと、架橋剤ならびに有機金属化合物を含む活性剤成分からなる触媒とを含む室温で縮合により硬化するシリコーン材料および該シリコーン材料の用途に関する。

【0002】本発明は特に、ヒドロキシ基含有ポリオルガノシロキサンおよび充填剤を含有する基材ペーストと、架橋剤ならびに有機金属化合物を含む活性剤成分からなる触媒とを含む室温で縮合により硬化するシリコーン材料およびその歯科用シリコーン成形材料としての使用に関するものである。

【0003】

【従来の技術】縮合により架橋するシリコーン成形材料と付加により架橋するシリコーン成形材料とは、架橋の種類によって相違する(R. Markors/H. Meiners, 歯科医用材料のハンドブック, München Wien: Carl Hanser 出版社, 1978; Ulmann 工業化学百科事典, 第5版, Weinheim: ニューヨーク: VCH, A8巻, 1987, 288頁)。

【0004】2成分系で存在するシリコーン成形材料は、それが縮合により架橋するものに属するならば、ポリジメチルシラノールまたはその他のヒドロキシポリオルガノシロキサンおよび充填剤を含有する基材ペースト、ならびに架橋剤および重縮合用触媒を含む活性剤の液状体またはペーストよりなる。使用直前に行うべき両成分の混合の後に、ポリジメチルシラノールは通常ケイ酸エステルまたはその他のアルコキシランからなる架橋剤と、縮合による結合鎖の延長、分枝化および架橋を行いながら反応し、成形に極めて良く適したゴム状弾性材料を生成する。

【0005】縮合により架橋したシリコーン成形材料は、例えばドイツ特許第1,153,169号B1、同第2,644,193号A1、同第3,406,233号A1、同第3,636,974号A1および同第4,332,037号A1明細書から公知である。

【0006】ドイツ特許第1,153,169号B1の発明は、室温で硬化する前に互いに混合される2種類の別個に存在するペースト状材料からなるエラストマー成形部材の製造方法に関する。一つの材料はヒドロキシ末端ブロック化ジオルガノポリシロキサンおよび架橋剤、例えばケイ酸エステルまたはオルガノ水素ポリシロキサンを含有し、もう一方はトリオルガノポリシロキサン末端ブロック化ジオルガノポリシロキサンおよび縮合触

媒、例えばジブチルスズラセートを含む。この材料は特に工業用、芸術用または特に歯科用の目的のための成形材料または充填材料として適用される。ヒドロキシシラン末端ブロック化ジオルガノポリシロキサンおよび架橋剤を含む材料は、貯蔵の際にその作用が顕著に低下する点で不利である。

【0007】ドイツ特許第2,644,193号A1明細書からは室温で加硫することのできるポリオルガノシロキサン用のペースト状材料が公知であり、この材料は架橋物質および触媒（硬化触媒）の他に、粘潤剤として3〜40重量%の親水性活性ケイ酸および場合により40重量%までの不活性充填剤、例えば石英粉または二酸化チタンを含む。架橋物質はケイ酸およびポリケイ酸のエステル、アルキルアルコキシ、アリーアルコキシまたはアルキルアルコノールオキシシランである。その量はポリオルガノシロキサンに対して0.1〜10重量部である。触媒はカルバール酸金属塩、例えばジブチルスズラセート、スズ(II)オクタノエート、鉛ラウレート、コバルトナフチネートおよびテトライソプロピルチタネートまたはアミンまたはアミン塩、例えばヘキシルアミン、シクロヘキシルアミンおよびブチルアミンモニュアセートである。触媒はポリオルガノシロキサンに対して0.1〜10重量%の量で使用される。このペースト状材料は防湿性包装内で貯蔵安定であり、ポリオルガノシロキサンペーストと同様に、選択された開口径を有するチューブ内に充たすことができ、チューブからプレスされる帯状物の全長にわたり配量することができる。チューブ開口の直径は、ポリオルガノシロキサンペースト100重量部に対してペースト状材料3〜40重量部となるように選択される。

【0008】ドイツ特許第3,406,233号A1明細書には、室温で硬化または付加により硬化するペースト状シリコン材料に対して、その粒子がパラフィンで被覆されており、1〜25 μ mの平均粒径を持ち、炭酸カルシウム、クリストバライトまたは石英粉からなる特定の微粒無機充填剤が記載されている。このシリコン材料は30〜90重量%の充填剤を含み、歯科用目的のための成形材料に使用するのが好ましく、総合および付加架橋系に分けられる。第一の場合、液状またはペースト状活性剤成分は炭酸金属塩、ケイ酸エステルおよび分子中に2個またはそれ以上のヒドロキシ基を有するシリコン材料ポリオルガノシロキサンを含む。

【0009】ドイツ特許第4,332,037号A1明細書には、歯科医での成形のための総合架橋型シリコンが提案されており、その主成分と副成分は1:1の割合で混合され、ペアになった容器(Doppelkartsche)の室内に1:1の容量比で充たすことができる。主成分はヒドロキシポリシロキサン、熱分解法(pyrogen)ケイ酸、炭酸カルシウム、水およびジブチルスズラセートから成り、副成分はクリストバライト、シリコン油

およびパラフィン油からなる。しかしながらこのシリコンは架橋剤を含むせず、従ってゴム弾性物質に硬化しない。

【0010】付加架橋型シリコン成形材料の場合、好ましくは1:1の重量比または容量比で混合することのできる貯蔵ペーストの形の2成分が公知であるが（例えばヨーロッパ特許第0,219,660号B1明細書参照）、総合架橋型シリコン成形材料の場合に、このように混合される貯蔵型架橋剤含有系は存在しない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、室温で混合により硬化し、2成分である基材ペーストおよび活性剤成分よりなる前記のようなシリコン材料を見出すことであり、前記2成分は貯蔵安定であり、所望の混合比で互いに混合してそれぞれの比率で混合することができるものである。活性剤成分は希薄液状ないしペースト状の粘度を有し、このシリコン材料はチューブ内、カートリッジと共に使用するために決定された、例えばドイツ特許第29,602,111号U1明細書から公知のホース袋内、そして好ましくはペアになった容器内で提供することができる。このシリコン材料は特に歯科用成形材料として使用するのに適している。

【0012】ペアになった容器は、例えばヨーロッパ特許0,378,806号B1明細書に記載されているような互いの反応性の成分を混合し、得られたペースト状混合物を取り出すための2室蓋装置である。使用前に、ペアになった容器を最初に封じている栓を除き、取り出し開口のあるその前縁に設けられたスタックミキサーを使用する。ペアになった容器により自動的に混合すべき成分の正確な混合比および混合ペーストの均一性が容易に達成できる。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題の解決を与えるシリコン材料は本発明によれば、活性剤成分がさらに分子中に少なくとも2個のアルコキシシリル基を有する重付加生成物を含むことを特徴としている。

【0014】本発明において重付加生成物とは重付加の結果として得られる生成物のことである。重付加とは、2または多官能性遊離体またはモノマーの多数の繰り返し付加により重合体を生成する多重反応である(Rompp化学事典、第9版、Stuttgart/New York: Georg Thieme出版社、第5巻、3508)。

【0015】本発明のシリコン材料は、前記重付加生成物が、主として線状分子構造を有するエーテル基、ウレタン基、尿素基およびアルコキシシリル基含有重付加生成物であり、もっぱら脂肪族または脂環式結合したエーテル、ウレタン、および尿素セグメントおよび800〜20,000の平均分子量を有し、a) 25〜90重量%のポリエーテル基、

- b) 0.5~10重量%のウレタン基(—NH—CO—O—)、
 c) 0.5~10重量%の尿素基(—NH—CO—NH—)、
 d) 式—NR—(CH₂)_n—S i R¹ R² R³ (式中、nは1~6の数、Rは水素または—(CH₂)_n—、S i R¹ R² R³であり、R¹、R²およびR³は互いに独立してC₁~C₄アルコキシ基であり、アルコキシシリル基—S i R¹ R² R³の含有量は1~25重量%である)の基を有する重付加生成物であるときに、特に有効である。

【0016】

【発明の実施の形態】好ましい種類の重付加生成物およびその製造は例えばドイツ特許第3,636,974号A1明細書から公知である。ドイツ特許第3,636,974号A1明細書によれば、そこに記載されているエーテル基、ウレタン基および尿素基含有重付加生成物は、もっぱら脂環式結合したエーテル、ウレタンおよび尿素セグメントの主として線状分子構造のアルコキシシリル基および800~20,000の平均分子量を有し、特に歯生育性、部分的歯育成性および非歯生育性顎の正確な成形製造用のペーストまたは石膏型の形で使用される。この目的のために重付加生成物と架橋剤、特に重付加生成物と架橋剤、特にテトラエトキシシランとの混合物が調整されるが、このものは次いで室温架橋型成形材料および2重製品材料を製造するためにその他の成分と混合される。

【0017】驚くべきことに、ドイツ特許第3,636,974号A1明細書から公知の重付加生成物を、通常架橋剤および有効な有機金属化合物から生成された活性剤成分中で一緒に使用することにより、基材ペーストおよび活性剤成分からなるシリコーン材料が作られ、この材料は活性剤成分の非常に良好な耐加水分解性および貯蔵安定性の点で優れている。活性剤成分の調度は必要に応じて希薄液状ないしペースト状に調整することができる。基材ペーストおよび活性剤成分は手動および自動的に正確に混合することができ、それぞれの割合で互いに均一に混合することができるので、本発明のシリコーン材料は自動的に計量、混合および混合にも有利に使用することができる。

【0018】本発明のシリコーン材料には、重付加生成物10~90重量%、好ましくは30~60重量%を含有している活性剤成分が特に適している。重付加生成物の量は、必要により希薄液状ないしペースト状の活性剤成分の稠度によって決められる。所望の稠度はシリコーン材料の実際の要求事項に応じた使用形態で決まる。

【0019】架橋剤および触媒は活性剤成分のその他の成分を形成する。架橋剤としてこの目的のために公知のすべてのケイ酸エステルおよびその他のアルコキシシランが使用される。アルコキシ残基中に1~16個の炭素原子を有し、場合によりさらに分子中にエチレン系不

飽和基を含有するアルコキシシラン、例えばビニルトリメトキシシランが好ましい。

【0020】適している触媒は、この目的のために公知の有機スズ、有機チタン、および有機ジルコニウム化合物、特にジブチル、およびジオクチルスズオキサイドならびにジブチルスズジラウレートである。

【0021】活性剤成分中に無機充填剤、例えばケイ酸を併用することもできるが、必ずしも必要なことではない。

【0022】基材ペーストの組成物は特殊なものではなく、公知の輪合架橋型シリコーン材料である。この基材ペーストは、ヒドロキシ基含有ポリオルガノシロキサンに他に、さらにそれ自体公知の充填剤、例えば石英、クリストバライト、炭酸カルシウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カルシウム、および／またはガラスを通常の量および粒径で、そして場合により加工助剤、例えば水添ヒマシ油を含有する。5~50重量%の充填剤含有量が特に有効である。

【0023】本発明のシリコーン材料は成形体、埋め込みおよび被覆、ならびに同様な応用に適している。その歯科用成形材料としての用途は特に有利である。

【0024】

【実施例】本発明のシリコーン材料に適している基材ペースト(実施例1および2)および活性成分(実施例3)の例を以下に詳しく説明する。実施例4には活性剤成分の貯蔵安定性の評価に関するものであり、実施例5は基材ペーストAおよびBと活性成分とを混合したシリコーン材料—シリコーン材料IおよびII—のISO規格4823:1992による試験(歯科用エラストマー成形材料の要件を測定)に開示するものである。

【0025】(実施例1)

基材ペーストA

真空器型ミキサーの中で(次の順序で)23℃で5,000mPa.sの粘度を有するヒドロキシ基含有ポリジメチルシロキサン20重量%、23℃で1,000mPa.sの粘度を有するヒドロキシ基含有ポリジメチルシロキサン51重量%、ケイ酸カルシウム24重量%、焼成法ケイ酸4重量%および無機着色剤1重量%を室温で常圧下で50rpmで30分間互いに混合してペーストにする。続いてこのペーストをさらに真空中で5分間脱気する。

【0026】得られたペーストを次いでa)チューブ、b)ホース袋、およびc)ベアになった容器の各商売の中に充たす。

【0027】(実施例2)

基材ペーストB

真空器型ミキサーの中で(次の順序)23℃で2,000mPa.sの粘度を有するヒドロキシ基含有ポリジメチルシロキサン75重量%、ケイ酸ナトリウムとケイ酸カルシウムからなる混合物20重量%、水添ヒマシ油

4重量%、および無機着色剤1重量%を、室温で常圧下で50rpmで30分間互いに混合してペーストにする。続いてこのペーストをさらに真空中で5分間脱気する。

【0028】得られたペーストを次いでa) チューブ、b) ホース袋、およびc) ペアになった容器の各両室の中に充たす。

【0029】(実施例3)

活性剤成分

ドイツ特許第3,636,974号A1明細書中に記載されているように、プロピレンオキシド、エチレンオキシドおよびプロピレングリコールから調製されたポリエーテル、インホロジソシアネート、スズオクタノエートおよび3-アミノトリエトキシシランから、アルコキシシリル基含有量5、96重量%の重合付加生成物を作る。この重合付加生成物72.5重量%をビニルトリメトキシシランおよびジブチルスズオキシドから選り下120℃で1時間加熱し、続いて冷却することにより得られた調製物27.5重量%と互いに均一に混合する。得られた活性剤成分をa) チューブ、b) ホース袋、およびc) ペアになった容器の各両室(その第1室には既に

* に基材ペーストAまたは基材ペーストBが入っている)の中に充たす。

【0030】(実施例4)

貯蔵安定性

貯蔵安定性を評価するために、基材ペーストAおよび活性剤成分を、a) 包装に充たした直後、およびb) 包装品を室温で湿度80%で60日間貯蔵後に4:1の容量比で互いに混合し、得られたシリコン材料の全加工時間を測定する。全加工時間は、a) 2分間、およびb) 2.15分間である。すなわち活性剤成分の効果は貯蔵によって実質上影響を受けない。

【0031】(実施例5)

ISO規格4823:1992による試験

基材ペーストAおよびBの4容量部をそれぞれ1容量部の活性剤成分と混合することによりシリコン材料IおよびIIを調製し、ISO規格4823:1992により試験する。硬度、全加工時間、加圧変形、変形後リセットおよび線寸法変化の試験結果を次の表に示す。

【0032】

【表1】

試験(ISO4823:1992)	シリコン材料I	シリコン材料II
硬度/ディスク径(mm)	37.5	37.0
全加工時間(秒)	120	120
加圧変形(%)	6.9	8.6
変形後リセット(%)	99.4	98.5
線寸法変化(%)	0.99	0.92

【0033】

【発明の効果】本発明は上記のように構成したので、特

※に歯科用成形材料として適した、室温で縮合により硬化するシリコン材料を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

C08K 5/57

C08L 71/00

識別記号

FI

C08K 5/57

C08L 71/00

Z

(72) 発明者 ペーター・シュヴァーベ

ドイツ連邦共和国、51375 レーフェルク

ーゼン、ドゥートヴァイラーストラッセ

17

(72) 発明者 ミヒャエル・フレックマン

ドイツ連邦共和国、50769 ケルン、メル

スクアール 8

(72) 発明者 クラウス・ディーター・ネーレン

ドイツ連邦共和国、41539 ドルマーゲン、

アドルフ・フォン・メッツェル・ストラッセ

52